

## POLYESTER EXCELLENT IN HEAT STABILITY

Patent Number: JP10259296

Publication date: 1998-09-29

Inventor(s): MAEDA YOSHINUKI;; ISHINO SHUHEI;; SHIMIZU TAKAO

Applicant(s): KURARAY CO LTD

Requested Patent:  JP10259296

Application Number: JP19970067824 19970321

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L67/02; C08K5/49; C08K5/524; C08K5/56

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To nearly completely deactivate a polymerization catalyst and obtain the subject polyester capable of developing excellent heat deterioration preventing property and heat decomposition preventing property and having low melting point or low softening point by adding a specific amount of phosphorus-based compound to a specific polyester.

**SOLUTION:** This polyester contains a phosphorous compound (A) such as a phosphorous acid-based compound (specifically triphenyl phosphite) and is obtained by carrying out polycondensation using an organotitanium-based compound (B) and has a recurring unit of formula I (R<1> is mainly a hydrocarbon group formed from an aromatic dicarboxylic acid; R<2> is mainly a hydrocarbon group formed from >=4C straight-chain diol) and contains <=150ppm component B expressed in terms of titanium metal and contains the component A so as to satisfy the relationship of formula II ([P] is phosphorus atom in the component A; [Ti] is titanium atom in the component B).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-259296

(43)公開日 平成10年(1998)9月29日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 L 67/02  
C 0 8 K 5/49  
5/524  
5/56  
// C 0 8 G 63/692

識別記号

F I  
C 0 8 L 67/02  
C 0 8 K 5/49  
5/524  
5/56  
C 0 8 G 63/692

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-67824

(22)出願日 平成9年(1997)3月21日

(71)出願人 000001085  
株式会社クラレ  
岡山県倉敷市酒津1621番地  
(72)発明者 前田 佳賀  
岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ  
レ内  
(72)発明者 石野 修平  
岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ  
レ内  
(72)発明者 清水 隆夫  
岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ  
レ内

(54)【発明の名称】 熱安定性に優れたポリエステル

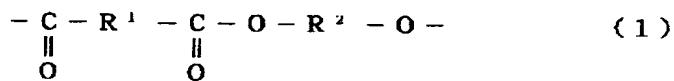
(57)【要約】

【課題】 熱劣化、熱分解がほとんど生じない、融点ま  
たは軟化点が低いポリエステルを提供する。

【解決手段】 特定の繰り返し単位を有するポリエステ  
ルであって、重合触媒としての有機チタン系化合物およ  
びリン系化合物を特定量含有してなるポリエステル。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】有機チタン系化合物を触媒として重締合され、リン系化合物を含有し、かつ下記式(1)で示される繰り返し単位を有するポリエステルであって、該ポリエステル中の有機チタン系化合物とリン系化合物の含有

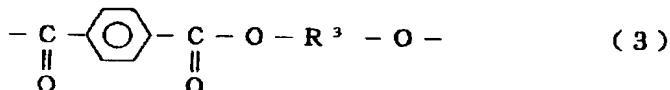


式中、 $\text{R}^1$  は主として芳香族ジカルボン酸からの炭化水素基  
 $\text{R}^2$  は主として、少なくとも1種の、直鎖の炭素数が4以上  
 のジオールからの炭化水素基を示す。

$$0.6 \leq [\text{P}] / [\text{Ti}] \leq 3.0 \quad \dots \dots \quad (2)$$

([P]は燐系化合物中の燐原子、[Ti]は有機チタン系化合物中のチタン原子を示す。)

【請求項2】請求項1において、下記式(3)で示され



式中、 $\text{R}^3$  は1, 6-ヘキサンジオールと1, 4-ブタンジオールからの炭化水素基であって、1, 6-ヘキサンジオールからの炭化水素基が40モル%以上を占める。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は熱安定性に優れたポリエステルに関するものであり、200°C以下の融点または軟化点を有するポリエステルの熱安定性を改良したものである。

## 【0002】

【従来の技術】200°C以下の融点または軟化点を有するポリエステルは、重合触媒として有機チタン系化合物を使用しないと実質的な重合ができなかったり、重合速度が遅く工業的な観点からも有機チタン系化合物を触媒として使用せざるを得ないのが実情である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】一般に、重合触媒として有機チタン系化合物を使用してポリエステルを重合する際、その重合時の活性エネルギーの関係や重締合反応により脱離する成分の除去のために、重合温度には工業的に下限があり、そのため重締合反応完了後ポリマーを重合缶から取り出す時に熱劣化が生じ、ポリマーが熱分解や熱劣化を起こしてしまうといった問題がある。この際、重合触媒が失活していればこの熱劣化や熱分解の程

量が下記式(2)を満足し、有機チタン系化合物をチタン金属換算で150 ppm以下含有することを特徴とする熱安定性に優れたポリエステル。

## 【化1】

$$-\underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{R}^1-\underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}^2-\text{O}- \quad (1)$$

るポリエステルであることを特徴とする熱安定性に優れたポリエステル。

## 【化2】

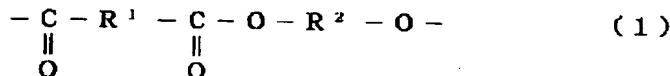
$$-\underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\underset{\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_4}-\underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}^3-\text{O}- \quad (3)$$

度は低いが、該重合触媒が失活していなければ、重合缶からの取り出しの際に熱劣化や熱分解が生じるとともに、ポリマーのチップ化後の溶融成型時にも熱劣化や加水分解が発生しやすく、本来期待される性能が発揮できない等の問題があった。とくに、融点または軟化点が200°C以下のポリエステル、変性量の大きいポリエステル等は上述の傾向が著しい。したがって、本発明の目的は、ポリエステル、とくに200°C以下という低い融点または軟化点を有するポリエステルの上述の熱劣化、熱分解の問題を解決することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上述の目的は、有機チタン系化合物を触媒として重締合され、リン系化合物を含有し、かつ下記式(1)で示される繰り返し単位を有するポリエステルであって、該ポリエステル中の有機チタン系化合物とリン系化合物の含有量が下記式(2)を満足し、有機チタン系化合物をチタン金属換算で150 ppm以下含有することを特徴とする熱安定性に優れたポリエステルを提供することによって達成される。

## 【化3】



式中、 $\text{R}^1$  は主として芳香族ジカルボン酸からの炭化水素基  
 $\text{R}^2$  は主として、少なくとも1種の、直鎖の炭素数が4以上  
 のジオールからの炭化水素基を示す。

$$0.6 \leq [\text{P}] / [\text{Ti}] \leq 3.0 \quad \dots \dots \quad (2)$$

(〔P〕はリン系化合物中の磷原子、〔Ti〕は有機チタン系化合物中のチタン原子を示す。)

【0005】本発明に係わる有機チタン系化合物とは最終的に加水分解を受けて酸化チタンに化学変化する部分も存在するが、いわゆる艶消剤として使用される、ルチル型またはアナターゼ型の酸化チタンとは区別される化合物であり、これらは、たとえば数 $\mu\text{m}$ 以下の超薄切片を透過型電子顕微鏡により観察することで区別することが可能である。

【0006】このような有機チタン系化合物としてはテトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等のアルキルチタネート、磷酸チタンカリウム等の有機酸塩などを挙げることができる。また、該有機チタン系化合物の使用量は重縮合後のポリエステルに対して、チタン金属換算で150ppm以下、とくに100ppm以下であることが好ましい。かかる範囲を越えると有機チタン系化合物の触媒作用が極めて高くなり、その結

果、重縮合反応速度が速くなるが、その代わり、熱劣化、熱分解等の生じる速度が同様に極めて速くなり、併用するリン系化合物を添加しても有機チタン系化合物を失活させることができにくくなり、有機チタン系化合物の存在による熱分解、熱劣化、加水分解を抑制することができにくくなる。また、重縮合反応速度の観点から、有機チタン系化合物の使用量の下限はチタン金属換算で30ppmであることが好ましい。

【0007】本発明に係わるリン系化合物とは亜磷酸系化合物であることが好ましく、具体的にはトリフェニルfosfait、トリスノニルフェニルfosfait、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)fosfait等、下記表1に示す化合物を挙げることができる。これらは1種のみならず2種以上を併用してもよい。

【表1】

## 有機リン系化合物

NO	化 学 式	NO	化 学 式
1		9	$P\left(O-\text{C}_6\text{H}_4\right)_3$
2		10	
3	$P\left(O-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_9\text{H}_{19}\right)_3$	11	
4		12	
5		13	
6		14	
7		15	
8	$P\left(O-\text{C}_{10}\text{H}_{21}\right)_3$	16	$P\left(O-\text{C}_6\text{H}_4\text{t-Bu}\right)_3$

【0008】また、リン系化合物は重合触媒である有機チタン系化合物を失活させる目的で添加するものであり、その添加量は式(2)を満足することが必要である。かかる範囲内のリン系化合物の添加によりポリエステルの熱劣化、熱分解、加水分解が抑制されるのである。かかる範囲外の場合、有機チタン系化合物の失活が不十分であったり、過剰添加のリン系化合物の存在により可塑化現象や、ポリエステル成型物表面へのリン系化合物のブリードアウト等の問題が生じる。したがってリン系化合物の添加量は、1. 0 ≤ [P] / [Ti] ≤ 2. 5を満足することが好ましい。

【0009】また、リン系化合物の分子量は1000以上であることがリン系化合物自身の昇華、蒸発を抑制する上で好ましい。該分子量が1000未満の場合には、リン系化合物の昇華、蒸発を招く上に、式(2)の範囲内で多量のリン系化合物をポリエステルに添加しても、重締合触媒である有機チタン系化合物の失活の促進効果は小さい。さらに、分子量が大きいリン系化合物を、式(2)を満足する量添加した場合、リン系化合物としての添加量は多くなり、その結果、該リン系化合物が均一に混合分散してより効果的に重締合触媒である有機チタン系化合物を失活させることが可能となる。

【0010】かかるリン系化合物はポリエステルへの重合反応完了直後に添加して重縮合触媒である有機チタン系化合物を失活させることが好ましい。かかる際、ポリエステル中への気泡の呑み込みを防止するために、リン系化合物の添加は減圧下で行うことが好ましい。またポリエステルの温度はできるだけ低くしておくほうがポリエステルの劣化を防止するだけでなく、リン系化合物に起因する副反応やリン系化合物自身の熱分解を抑制する上で好ましい。

【0011】上述の添加時期が好ましいが、この他にチップ化されたポリエステルを再度溶融して成型時に添加して有機チタン系化合物を失活させることもできる。

【0012】リン系化合物の添加は、混練を強化したスクリュウ形状を有する単軸押出機を使用することが好ましいが、二軸押出機のようなそれ自身が混練機能を有するような押出機を使用してもよい。さらには溶融したポリエステルチップにリン系化合物を添加して混練し、再度チップ化して利用することも可能である。

【0013】上述したリン系化合物による有機チタン系化合物の失活状態とは、重合反応完了後に得られたポリエステル、または該ポリエステルからなる成型品を十分に乾燥、脱酸素した後再度溶融し、230°Cにて1mmHg以下に30分間減圧して重合反応が進行する状況下においていた結果、溶液粘度が3%以上上昇しない状態を示す。一般に、時間の経過とともに有機チタン系化合物は失活していくので重合反応完了後に得られたポリエステルの溶液粘度で該化合物の失活状態を評価することが好ましい。

【0014】本発明に係わるポリエステルとは式(1)で示される繰り返し単位を有する。式(1)において、R<sup>1</sup>は主として芳香族ジカルボン酸からの炭化水素基を示し、芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等を挙げることができるが、結晶性や成型時の分子の配向性の点でテレフタル酸が好ましい。また、該芳香族ジカルボン酸以外にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の直鎖脂肪族ジカルボン酸を酸成分の20モル%以下の範囲で併用してもよい。

【0015】また式(1)において、R<sup>2</sup>は主として直鎖の炭素数が4以上のジオールからの炭化水素基を示し、具体的には1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール等を挙げることができるが、ポリエステルの結晶性を高め、成型時の配向度を高める等の点で直鎖の炭素数が6~10のジオールが好ましい。これらのジオールは2種類以上のジオールが併用されていてもよく、また分岐鎖を有していてもよい。また、ジオール成分の40モル%以下の範囲で、炭素数が上述の範囲外のジオールを併用しても差支えない。

【0016】本発明に係わる好適なポリエステルとし

て、R<sup>2</sup>が直鎖の炭素数6~10のジオールからの炭化水素基であり、R<sup>1</sup>が芳香族ジカルボン酸からの炭化水素基であるポリエステルを挙げることができる。ポリエステルのジオール成分の炭素数が多くなると結果としてエステル結合量が減少して疎水性が高くなることによりポリエステルに吸収される水分量が減少し、その結果、重縮合触媒である有機チタン系化合物が成型時の加水分解を受けにくくなる傾向にある。本発明によれば、このような炭素数の多いジオール成分を有するポリエステルの重縮合触媒である有機チタン系化合物の失活を促進させるためにリン系化合物を特定量添加することにより、該当ポリエステルの成型時、ひいては重合缶からの押し出し時の熱安定が大きく改善されるのである。

【0017】上述のように、有機チタン系化合物の失活状態は重合反応が進行する状況下において、溶液粘度の上昇が3%未満に押さえられることにより評価され、熱安定性に優れていることは、ポリマーを重合缶から取り出す際の開始から完了までの溶液粘度低下が8.0%未満であるか、または成型品に成型する際の成型前後の溶液粘度低下が10.0%未満であることにより評価される。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳述するが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。なお、実施例中の溶液粘度は以下の測定方法により測定算出したものである。

#### 溶液粘度

溶媒としてフェノール/テトラクロルエタンの等重量混合溶媒を用い、30°Cにてウベローデ粘度計を使用して測定算出した。

【0019】実施例1

テレフタル酸と1,6-ヘキサンジオール(後者/前者モル比=1.5、出来上がりポリマー1000kg)に、テトラ-n-ブチルチタネート1000ppm(チタン金属換算)を添加し、1kg/cm<sup>2</sup>の加圧下、220°Cで生成する水を除去しつつ、エステル化反応を行い、エステル化率98%のモノマーを得た。これを250°Cまで昇温した後、絶対圧力1mmHgまで徐々に減圧し、重合反応を行った。十分に重合反応が進んだ段階で窒素を用いて減圧を停止し、重合反応を終了した。得られたポリマーをサンプリングして溶液粘度を測定したところ、[η]=1.00であった。サンプリング後直ちに、表1のN0.1に示すリン系化合物を[P]/[T<sub>i</sub>]=1.3となるような量添加し、100mmHgまで減圧した後、30分間攪拌し、有機チタン系化合物の失活を行った。さらに窒素で2kg/cm<sup>2</sup>まで加圧し、ポリマーをストランド状に水中に押し出し、切断してチップ化した。ポリマー取り出し開始から完了までちょうど1時間であった。経時にサンプリングして溶液粘度を測定した結果、取り出し開始から完了までの溶液

粘度低下は2.9%であった。さらに得られたチップを、カールフィッシャー法により測定した水分率が20 ppm以下となるように十分に乾燥し、ついで単軸押出機により製膜したところ、溶液粘度の低下は製膜前後で3%に止まり、均一性に優れたフィルムが得られた。なお、有機チタン系化合物の失活状態を示す溶液粘度の上昇は1.8%であった。

#### 【0020】実施例2～8

実施例1において、表2に記載の樹脂について同様に評価したところ、ポリマーをストランド状に水中に押し出し、切断してチップ化する際の溶液粘度の低下は3%未満であり、さらに得られた各ポリマーのチップを水分率が20 ppm以下となるように十分に乾燥して製膜したが、製膜前後の溶液粘度の低下はいずれも3%未満であった。評価結果を表3に示す。

#### 【0021】比較例1

実施例1と同様にして重合反応を完了した後、溶液粘度を測定すると $[\eta] = 1.02$ のポリマーが得られていた。このポリマーに対してリン系化合物を添加することなく実施例1と同様にしてチップ化を1時間かけて実施し、経時的な溶液粘度を測定したところ、取り出し開始から完了までの溶液粘度低下は13.0%であった。さらに得られたチップを用いて製膜を行ったが、フィッシュアイの多いフィルムしか得られなかった。評価結果を表3に示す。

#### 【0022】比較例2～3

実施例1と同様にして重合反応を完了した後、溶液粘度を測定すると $[\eta] = 1.02$ （比較例2）、 $[\eta] = 1.00$ （比較例3）のポリマーが得られていた。これらのポリマーに対して $[P]/[Ti] = 0.5$ （比較例2）、 $[P]/[Ti] = 3.2$ （比較例3）となるようにリン系化合物を添加して、実施例1と同様にしてチップ化を1時間かけて実施し、経時的な溶液粘度を測定したところ、取り出し開始から完了までの溶液粘度低下はそれぞれ9.1%（比較例2）、3.3%（比較例3）であった。比較例3で得られたポリマー-チップの表面はリン系化合物のブリードアウトのために若干ぬめる状態であった。評価結果を表3に示す。比較例2で得られた樹脂を用い、実施例1と同様にしてチップ化、乾燥を施し製膜したところ、溶液粘度が11.2%低下していた。さらに比較例3で得られたチップを用いて製膜を行ったところ、製膜前後の溶液粘度の低下は小さかったが、フィルム表面が不均一でリン酸エステルまたは亜リン酸エステルによるゲル化物の生成のためか、フィッシュアイが多数認められ、不満足なものであった。

#### 【0023】比較例4

有機チタン系化合物として亜酸チタンカリウムを180 ppm（チタン金属換算）使用した以外は実施例1と同様にして、重合反応を行い、チップ化した。ポリマー取り出し時の溶液粘度の低下は9.0%と大きなものであった。有機チタン金属化合物の量が多すぎたので、リン系化合物を添加しても有機チタン系化合物を失活させることができなかった。

#### 【0024】実施例9

実施例1において、リン系化合物を添加しないでポリエステルを重合してチップ化した。溶液粘度は0.991であった。このチップを十分に乾燥した後、二軸押出機（L/D=30）を用いて表1のNO.1に示すリン系化合物を $[Ti]/[P] = 2.2$ となるように、シリンダー途中（第5シリンダー）より圧入して混練し、水中にストランド状に押し出して切断し、再度チップ化した。この際、有機チタン系化合物の失活状態を測定したところ、溶液粘度の上昇は0.972から0.988と1.6%であり、該化合物は十分に失活していることが認められた。得られたチップを用いて製膜したところ、フィッシュアイの少ない良好な形態のフィルムが得られ、製膜による溶液粘度の低下も4.2%と低いものであった。

#### 【0025】

#### 【表2】

樹脂NO	ポリエステル		
	職成分	ジカルボン酸成分	融(t)
1	TA	HD	162
2	TA	HD/BD=4/6	非晶性
3	TA	HD/BD=7/3	127
4	TA/IPA=9/1	HD	135
5	TA	HD/ND=8/2	134
6	AZ	MPD	非晶性
7	SA/AA=1/1	MPD	非晶性

TA：テレフタル酸

IPA：イソフタル酸

AZ：アゼライン酸

SA：セバシン酸

AA：アジピン酸

HD：1,6-ヘキサンジオール

BD：1,4-ブタンジオール

ND：1,9-ノナンジオール

MPD：2-メチルペンタンジオール

#### 【0026】

#### 【表3】

	樹脂No	Ti触媒量 Ti金属ppm	有機リン系化合物		溶液粘度(樹脂取出時)			結果上昇③	
			種類①	種類②	開始時	終了時	低下(%)	△n(%)	
実施例1	1	100	1	1.3	0.995	0.968	2.9	0.018(1.8)	
	2	100	2	1.0	1.223	1.186	3.0	0.026(2.1)	
	3	150	4	0.8	1.210	1.163	3.8	0.028(2.4)	
	4	90	1	2.0	1.232	1.201	2.5	0.006(0.5)	
	5	80	16	2.4	1.012	0.982	3.0	0.004(0.4)	
	6	100	16	1.4	0.816	0.800	2.0	0.015(1.6)	
	7	100	5	2.8	0.917	0.895	2.4	0.008(0.9)	
	8	2	100	13	1.4	0.982	0.953	2.9	0.015(1.5)
比較例1	1	100	—	—	1.021	0.888	13.0	0.116(13.1)	
	2	100	1	0.5	1.023	0.930	9.1	0.042(4.1)	
	3	100	1	3.2	1.001	0.988	3.3	0.003(0.3)	
	4	180	14	1.3	1.028	0.935	9.0	0.036(3.5)	

#1 表1に示す有機リン系化合物のNoを示す。

#2 [(P) / (Ti)]を示す。

#3 取出開始時の樹脂(チップ)を用いて評価した。

## 【0027】

【発明の効果】融点または軟化点が低いポリエステルであり、熱安定性が不良なポリエステルにリン系化合物を

特定量添加することにより、重合触媒である有機チタン系化合物をほぼ完全に失活させることができ、該ポリエステルの熱安定性を大きく改良することが可能となる。